

cucurbitacins, which are not absorbed in this region, are transformed into diosphenolcucurbitacins by acidic hydrolysis and alkaline dehydrogenation. This method is recommended for the analysis of cucurbitacins in plants, as well as in pharmacopoeal analysis.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Lavie D., Glotter E. — *Forsch. Chem. Org. Naturst.*, 1971, Bd. 29, s. 307—362.
2. Guha J., Sen S. P. — *Nature*, 1973, vol. 244, № 137, p. 223—224.
3. Chambliss P. L., Jones C. M. — *Science*, 1966, vol. 153, № 3742, p. 1392—1393.
4. Hun T. M., Ma H. H., Chao J. Ch., Chou L. M. — *Chung-hua I Hsueh tsu Chin.*, 1979, vol. 59, № 4, p. 206—209; *C. A.*, 1980, vol. 92, 209055r.
5. Hartwell J. — *Cancer Treatment Rep.*, 1976, vol. 60, № 8, p. 1031—1067.
6. Пашиян С. А., Паносян А. Г., Гаспарян Г. В., Джагацян И. А., Никищенко М. Н., Аветисян Г. М., Мнацаканян В. А. — Новые данные об элеутерококке и других адаптогенах. Владивосток; ДВНЦ АН СССР, 1981, с. 149—154.
7. Rehm S., Enslin P. R., Meeuse A. D. J., Wessels J. H. — *J. Sci. Food and Agr.*, 1957, vol. p. 679—686.
8. Gmelln R. — *Arzneimittel-Forsch.*, 1964, vol. 14, № 9, p. 1021—1025.
9. Enslin P. R., Rehm S., Rivett D. E. — *J. Sci. Food Agric.*, 1957, vol. 8, p. 673—678.
10. Enslin P. R., Holzapfel C. N., Norton K. B., Rehm S. — *J. Chem. Soc. (C)*, 1967, p. 964—972.
11. Паносян А. Г., Никищенко М. Н., Мнацаканян В. А., Садовская В. Л. — *Биоорганическая химия*, 1979, т. 5, № 5, с. 721—729.

Армянский химический журнал, т. 39, № 3, стр. 190—192 (1986 г.)

#### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 641.64.182.4/6

### ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ $K_2S_2O_8$ НА ОБРАЗОВАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ В ПРОЦЕССЕ БЕЗЭМУЛЬГАТОРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

А. А. ОГАНЕСЯН, А. В. ГУКАСЯН и К. С. АЙРАПЕТЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 V 1985

В работах [1, 2] установлено, что в процессе безэмульгаторной полимеризации в статической системе стирол—водный раствор  $K_2S_2O_8$  начальной стадией образования дисперсных частиц (ДЧ) является олигомеризация стирола в водной фазе (ВФ). Для выявления дальнейших стадий фазообразования в системе в настоящей работе исследовалось влияние концентрации  $K_2S_2O_8(I)$  на кинетику и топохимию генерации ДЧ.

Опыты проводились в термостатированных пробирках и в кюветах спектрофотометра СФ-26 при 50°. На водный раствор  $K_2S_2O_8$ , насыщенный стиролом, наслаивался стирол и по ходу процесса в кюветах измерялась оптическая плотность ВФ (D) в видимой области спектра ( $\lambda =$

545 нм). Началу генерации ДЧ, сопровождающемуся резким возрастанием  $D$ , предшествует индукционный период, за время которого ( $\tau$ ) в ВФ накапливаются олигомеры [1]. Высота ВФ в пробирках равна 60 мм, диаметр пробирок 28 мм,  $I$  варьировалась от 0,05 до 3% по ВФ. При  $I=2\%$  наблюдалась специфическая топохимическая картина помутнения в системе: помутнение начиналось в узком межфазном слое со стороны ВФ и медленно, по всему фронту, распространялось вниз (рис. 1а). Эта картина воспроизводилась при разных значениях  $I$ , в узком интервале, вблизи 2%. Повышение или понижение  $I$  от установленного в данном опыте значения на 0,1% приводило к резкому расширению зоны начального помутнения в ВФ (рис. 1б). Можно предположить, что в исследуемой системе ДЧ генерируются на межфазной границе, а время их пребывания там (возможность сконцентрироваться в узком слое) определяется плотностью ВФ и скоростью полимеризации внутри частиц. При больших значениях  $I$  ( $>2\%$ ) сказывается дестабилизирующее действие  $K_2S_2O_8$  на коллоидную систему, вследствие чего мутность в ВФ появляется по всему объему в виде белой взвеси, тогда как при  $I \leq 2\%$  она имеет характерный для разбавленной эмульсии голубой оттенок.

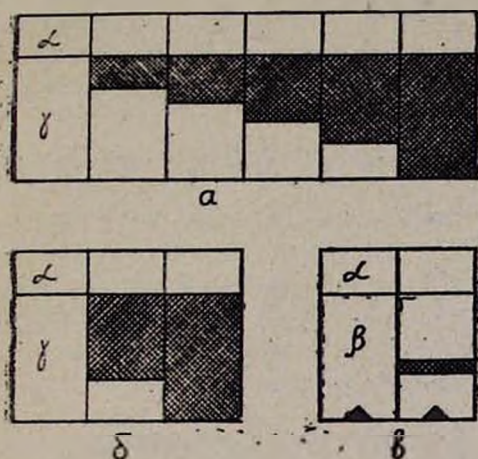


Рис. 1. Схематическое изображение помутнения в ВФ, а —  $I=2\%$  по ВФ, б —  $I=1.9$  и  $2.1\%$  по ВФ, в — в трехфазной системе стирол—вода—кристаллик  $K_2S_2O_8$ . α — стирол, β — вода, γ — водный раствор  $K_2S_2O_8$ . ▲ — кристаллик  $K_2S_2O_8$ .

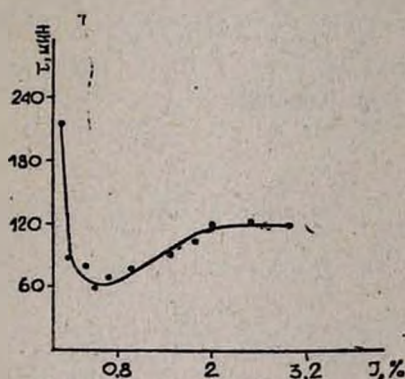


Рис. 2. Зависимость времени начала помутнения в ВФ от концентрации персульфата калия.

По данным пикнометрических измерений, плотность 2% раствора  $K_2S_2O_8$  при  $50^\circ$  равна  $1,014 \text{ г/см}^3$ , и наблюдаемая картина помутнения (рис. 1а) показывает, что на стадии генерации ДЧ имеют полимерно-мономерную природу (плотность полистирола  $1,05 \text{ г/см}^3$ ).

Локализация скопления частиц в пространстве под влиянием плотности ВФ подтвердилась при проведении полимеризации в тройной системе стирол—вода—кристаллик  $K_2S_2O_8$ . В этой системе растворение персульфата создавало градиент плотности по высоте ВФ, и ожидалось,

что частицы будут скапливаться в узком слое ВФ на высоте, соответствующей их плотности. Во всех этих сериях опытов по истечении 120—130 мин, примерно в средней части ВФ наблюдается образование мутного кольца (рис. 1в). В дальнейшем мутность появляется как в верхних, так и в нижних слоях ВФ. Аналогичная картина (рис. 1в) получается и в системе стирол—водный раствор  $K_2S_2O_8$ —кристаллики сульфата или персульфата калия. Это говорит о том, что локальное помутнение в первой серии опытов не связано с неоднородностью реакции инициирования полимеризации по высоте ВФ.

На рис. 2 приведена зависимость  $\tau$  от  $J$ . Как видно из рисунка, эта зависимость имеет минимум при  $J \approx 0,5\%$ . Появление минимума можно объяснить, исходя из приведенной выше топохимической картины. При  $J \geq 0,5$  становится существенным увеличение времени пребывания ДЧ у межфазной границы, вследствие чего задерживается начало их регистрации спектрофотометром.

Проведенные эксперименты показывают, что образование ДЧ при безмульгаторной полимеризации стирола, помимо процессов, протекающих в ВФ [3], обусловлено также процессами, протекающими на межфазной границе стирол—вода.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Оганесян А. А., Гукасян А. В., Бояджян В. Г., Мацюян С. Г., Грицкова И. А., Праведников А. Н. — ДАН СССР, 1985, т. 281, № 5, с. 1145—1147.
2. Оганесян А. А., Гукасян А. В., Бояджян В. Г., Мацюян С. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 5, с. 322—325.
3. Hansen F. K., Ugelstad J. J. — Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1978, vol. 16, p. 1953—1979.

*Армянский химический журнал, т. 39, № 3, стр. 192—194 (1986 г.)*

#### Х Р О Н И К А

#### ВСЕСОЮЗНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО МОЛЕКУЛЯРНЫМ ПЕРЕГРУППИРОВКАМ

(26—28 ноября 1985 г., Ереван)

С 26 по 28 ноября 1985 г. в Ереване состоялась Всесоюзная конференция по молекулярным перегруппировкам, организованная Секцией реакционной способности и механизмов реакций Научного Совета по химической кинетике и строению АН СССР, Институтом органической химии АН АрмССР, Армянским филиалом ВНИИ «ИРЕА» и Армянским республиканским правлением Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева.

Важная роль в ускорении научно-технического прогресса, повсеместном и быстром внедрении достижений науки и техники в жизнь принадлежит органической химии, в частности, одному из ключевых ее разделов—молекулярным перегруппировкам, открывающим широкие воз-